

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07009757 A**

(43) Date of publication of application: **13 . 01 . 95**

(51) Int. Cl

**B41M 5/00**

(21) Application number: **05181851**

(22) Date of filing: **28 . 06 . 93**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

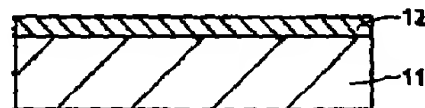
(72) Inventor: **KAMATA AKIRA  
KOBAYASHI TAKASHI**

**(54) INK JET RECORDING SHEET**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide an ink jet recording sheet having an ink receiving layer excellent in light transmissivity, generating no beading and color mixture blur accompanied by the exudation of ink and free from an increase in blur with the elapse of time.

**CONSTITUTION:** In an ink jet recording sheet wherein an ink receiving layer 12 is provided on at least one surface of a transparent support 11 the ink receiving layer is composed of a mixture consisting of an ethylene oxide/alkylene oxide copolymer having 40-98wt.% of an ethylene oxide repeated unit in one molecule thereof and a polymer with a glass transition temp. of 70°C or higher.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-9757

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

B 8808-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-181851

(22)出願日 平成5年(1993)6月28日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 鎌田 晃

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 小林 孝史

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

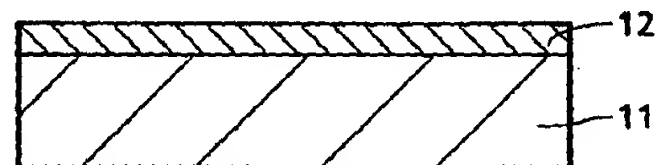
(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

(54)【発明の名称】 インクジェット用記録シート

(57)【要約】

【目的】 光透過性に優れ、インクの滲みに伴うビーディング、混色滲みが無く、且つ経時的な滲み増大の無いインク受容層を有するインクジェット用記録シートを提供する。

【構成】 透明支持体の少なくとも一方の表面に、インク受容層が設けられたインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層が、エチレンオキサイドの繰り返し単位を一分子中に40～98重量%有するエチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体とガラス転移温度が70℃以上のポリマーとの混合物からなることを特徴とするインクジェット用記録シート。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体の少なくとも一方の表面に、インク受容層が設けられたインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層が、エチレンオキサイドの繰り返し単位を一分子中に40～98重量%有するエチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体（但し、アルキレンオキサイドの炭素原子数は3～8である）と軟化点が70℃以上のポリマーとの混合物からなることを特徴とするインクジェット用記録シート。

【請求項2】 該軟化点が70℃以上のポリマーが、アクリル樹脂、ポリアクリルアミドまたはポリビニルフェノールである請求項1に記載のインクジェット用記録シート。

【請求項3】 エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体と軟化点が70℃以上のポリマーとの混合割合が、重量比で50：50～95：5の範囲にある請求項1に記載のインクジェット用記録シート。

【請求項4】 該エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体が、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体である請求項1に記載のインクジェット用記録シート。

【請求項5】 該エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体の重量平均分子量が、10万以上である請求項1に記載のインクジェット用記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、インクジェット方式を利用するプリンターを用いて透明画を作成するのに適した透明なインクジェット用記録シートに関する。特にOHP（オーバーヘッドプロジェクター）に使用できるインクジェット用記録シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は騒音がなく、高速記録が可能であり、端末プリンター等に採用され近年急速に普及している。多数のインクノズルを使用することにより多色記録を行なうことも容易であり、各種のインクジェット記録方式による多色インクジェット記録が検討されている。特に、コンピューターにより作成した文字や各種図形等の画像情報のハードコピー作成用装置として、複雑な画像を迅速且つ正確に形成することができるインクジェットプリンターの利用が注目されている。更に、これらのコンピューターで作成された画像情報をインクジェットプリンターにより透明な記録用シートに記録し、これをOHP等の原稿として利用する要求も大きい。

【0003】 インクジェット記録用のインクとしては、安全性、記録特性の面から、溶剤として主に水を主成分とする水性インクが使用されていたが、最近ではノズルの目詰まりの防止及び吐出特性の向上の観点から多価アルコール等が一部使用される場合が多い。

【0004】 このインクジェット記録に使用される記録媒体としては、従来、通常の紙や、インクジェット用記録紙と称される支持体上にインク吸収層が設けられた記録シート（紙又は透明シート）が使用されていた。しかしながら、上記従来の透明な記録シートを前記OHP用記録シート（原稿）に利用する場合は、いくつかの問題点があった。即ち、上記記録シートは、光透過性が充分でない、また水性インクの受容性が劣る（インクの吸収性が劣る）等である。従来の記録シートの多くは、表面に多孔性のインク吸収層を設け、その孔の空隙中にインクを吸収させ、インクを定着させている。このため、支持体に透明なシートを使用しても、この多孔性のインク吸収層が光透過性を低下させるとの問題がある。また、インク吸収層の表面が非多孔性の場合には、光透過性は改善されるが、水性インク吸収性が低下し、画像記録後水性インクが記録シート表面に長時間に亘って残存し、乾燥定着時間が長くなるなどの問題がある。

【0005】 上記問題点を解決するために、透明支持体上に水溶性インク受容性の高いインク吸収層を設けたインクジェット用記録シートが多数提案されている。例えば、ポリビニルアルコールとポリアクリル酸系水溶性高分子とからなるインク吸収層（特開昭60-168651号公報、特開平2-27941号公報）及び特定のポリエステル粒子が分散したポリビニルピロリドンのインク吸収層（特開平3-104648号公報）が提案されている。しかしながら、これらのインク吸収層は、光透過性に優れ、インクとの親和性に優れているものの、乾燥（水分の）吸収速度が小さく、滲み易く、ビーディング（ベタ印刷時のインク凝集によるマダラ模様の発生）や多色印刷を行なった際の混色滲みの発生が起こり易いなどの問題がある。

【0006】 一方、アルミナゾルと水溶性高分子より形成される表面に細孔を有するインク受容層（特開平2-276670号公報）が提案されている。これらは、上記インクの滲みについてはほとんど発生することはない、乾燥定着時間も短縮されるが、吸収層が白濁するため、投影される画像が着色したり、ヘイズ（曇り）が大きくなるなどの問題がある。

【0007】 上記水溶性高分子を用いたインク吸収層の上記欠点を解消するため、上記水溶性高分子に加えてポリエチレンオキサイドを使用したインク吸収層が、特開昭63-237983号公報に記載されている。このようなインク吸収層を用いることにより、ビーディング性についてはかなり改善されるが、混色滲みや経時ニジミ（経時的に発生する滲み）が大きくなるなどの問題がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記公報に示される水溶性高分子を主成分とするインク受容層を有する記録シートは、光透過性に優れ、水性インクの受容性が高いと

の優位性を有するが、特にビーディングや混色滲みが発生し易いとの問題がある。本発明者の検討によると、ポリエチレンオキサイドを上記ポリマーと併用することにより、上述したように、乾燥定着時間は短縮される（ビーディングが改善される）が、混色滲みや経時的に滲みが充分でないことが判明した。さらに、検討を重ねたところ、ポリエチレンオキサイドの代わりに、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの共重合体を使用することにより、上記混色滲み等についても解決できることを発見し、また、その際併用するポリマーとして、この共重合体と相溶性に優れた軟化点が70℃以上のものが特に有効であるとの知見も得て本発明に到達したものである。

【0009】従って、本発明は、光透過性に優れ、インクの滲みに伴う画像ムラ、混色滲みが無く、且つ経時的な滲み増大も無く、そして乾燥定着時間も短縮されたインク受容層を有するインクジェット用記録シートを提供することを目的とする。また、本発明は、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルムに好適なインク

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、透明支持体の少なくとも一方の表面に、インク受容層が設けられたインクジェット用記録シート、該インク受容層が、エチレンオキサイドの繰り返し単位を一分子中に40～98重量%有するエチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体（但し、アルキレンオキサイドの炭素原子数は3～8である）と軟化点が70℃以上のポリマーとの混合物からなることを特徴とするインクジェット用記録シートにより達成することができる。

【0011】上記本発明のインクジェット用記録シートの好ましい態様は下記の通りである。

（1）軟化点が70℃以上のポリマーが、アクリル樹脂、ポリアクリルアミドまたはポリビニルフェノールである上記のインクジェット用記録シート。

【0012】（2）エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体と軟化点が70℃以上のポリマーとの混合比率が、重量比で50：50～95：5の範囲（好ましくは65：35～90：10）にある上記のインクジェット用記録シート。

【0013】（3）エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体が、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体である上記のインクジェット用記録シート。

【0014】（4）エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体の重量平均分子量が、10万以上である上記のインクジェット用記録シート。

【0015】（5）エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体が、エチレンオキサイド繰り返し単位を一分子中に40～95重量%有する上記インクジェッ

ト用記録シート。

【0016】【発明の詳細な記述】本発明のインクジェット用記録シートは、透明支持体の一方の表面あるいは両方の表面に、インク受容層が形成された構成を有する。図1及び図2に本発明のインクジェット用記録シートの基本的な構成の断面を模式的に示す。

【0017】図1には、透明支持体11の一方の表面に、インク受容層12が形成されたインクジェット用記録シートが示されている。透明支持体は、透明性を有し、耐熱性に優れたプラスチックフィルムであり、インク受容層は、インクジェットにより噴出されたインクの小滴を吸収して、インクを保持する機能を有する。一般にインクジェット記録法では、ドット記録が行なわれる。

【0018】図2には、透明支持体21の両方の表面に、インク受容層22a及び22bが形成された電子写真用フィルムが示されている。

【0019】上記透明支持体11、21の材料としては、従来のものを使用することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類；ニトロセルロース、セロハン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、さらにポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド、アクリル樹脂及びポリ塩化ビニル等を挙げることができる。これらの中で、透明で、OHPとして使用された時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。フィルムの厚さは、特に制限はないが、10～200μmのものが取り扱い易く好ましい。

【0020】上記透明支持体上には、本発明のインク受容層が設けられる。インク受容層は、エチレンオキサイドの繰り返し単位を一分子中に40～98重量%の範囲で有するエチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体（エチレンオキサイドの繰り返し単位及びエチレンオキサイド以外のアルキレンオキサイドの繰り返し単位からなる）と軟化点が70℃以上のポリマーとの混合物からなる層である。上記エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体中のエチレンオキサイドの繰り返し単位の含有率が、40重量%未満の場合は得られる受容層の親水性が大きく低下して水溶性のインクジェット用インクの吸収性も低下する。また、98重量%を超えた場合はポリエチレンオキサイド（ホモポリマー）の性質とほぼ同じになり、混色滲み及び経時滲みの発生が大きくなる。

【0021】上記エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体のアルキレンオキサイドは、炭素原子数3～8のアルキレンオキサイドであり、炭素原子数3～6のアルキレンオキサイドが好ましく、さらにプロピレンオキサイドが好ましい。従って、エチレンオキサイド

・プロピレンオキサイド共重合体であることが特に好ましい。また、エチレンオキサイド繰り返し単位を一分子中に40～95重量%で有することが好ましい。更に、エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体の重量平均分子量は、10万以上であることが好ましく、特に10万～200万の範囲にあることが好ましい。

【0022】インク受容層を上記エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体のみで形成した場合、球晶が発生するとの問題がある。この球晶は、インクジェットにより印刷された部分に特に発生し易いため、投影の際、光を散乱させて印刷の色を暗く、あるいはくすませるとの悪影響をもたらす。この球晶の発生を防止するため、本発明では、上記エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体と良好な相溶性を有し、軟化点がこの共重合体の軟化点より高い70℃以上のポリマーを併用している。上記軟化点は、環球法により測定したものである。

【0023】上記軟化点が70℃以上のポリマーとしては、アクリル酸エステル、メタクル酸エステル等の単独重合体又は共重合体であるアクリル樹脂、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、アクリルアミド・アクリロニトリル・酢酸ビニル共重合体、ポリビニルフェノール、フェノキシ酢酸ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びアルキル酸ナトリウムを挙げることができる。上記アクリル樹脂は、水溶性、エマルジョンタイプ、あるいは水分散性のものが好ましい。水分散性アクリル樹脂は、極性基（例、第四級アンモニウム塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基）を分子中に、0.1～10重量%の範囲で有することが好ましく、さらに1～5重量%の範囲で有することが好ましい。これらの中で、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド及びポリビニルフェノールが好ましく、特に水分散性アクリル樹脂及びポリビニルフェノールが好ましい。

【0024】インク受容層は、界面活性剤を含有されていても良い。界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ベタイン系、ノニオン系の各種界面活性剤を挙げることができる。例えば、サポニン系（ステロイド系）、アルキレンオキサイド誘導体（例、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール・ポリエチレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルアリアルエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物）、グルシドール誘導体\*

〔インク受容層形成用塗布液〕

\*（例、アルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド）、多価アルコールの脂肪酸エステル類等のアルキルエステルなどの非イオン界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン酸、スルホコハク酸エステル、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酸エステル類等のカルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類等の両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウム等の複素環第4級アンモニウム塩類及び脂肪族もしくは複素環を含むホスホニウムもしくはスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を挙げることができる。弗素系界面活性剤についても、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のものを挙げることができる。

【0025】インク受容層は、光透過性を損なわない範囲で、各種充填剤を含有しても良い。充填剤の例として、シリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトボン及びサチンホワイトを挙げることができる。

【0026】さらに、インク受容層の形成時に、必要に応じて、分散剤、蛍光染料、pH調節剤、消泡剤、潤滑剤、褪色防止剤、防腐剤等の公知の各種添加剤を用いても良い。

【0027】上記インク受容層の形成は、例えば、上記エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体と軟化点が70℃以上のポリマーとの混合物を水（必要に応じて有機溶剤を用いて）に分散又は溶解させ、得られた塗布液を上記透明支持体上に塗布、加熱乾燥することにより実施することができる。塗布は、例えばロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法及びスプレーコーティング法等の公知の塗布方法で行なうことができる。

【0028】

【実施例】

〔実施例1〕二軸延伸により熱固定された厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの支持体を用意した。次いで、下記の組成を有するインク受容層形成用塗布液を調製した。（以下の全ての塗布液の配合量を示す重量部の値は、全て固形分又は不揮発分を表わす）

【0029】

7	エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体 (エチレンオキサイド含有率: 43重量%、 重量平均分子量: 16万) ポリアクリルアミド (ST-13、軟化点: 175℃ ミズサワセラミックケミカル(株)製) 純水	8 4重量部   1重量部  95重量部
---	---	--

【0030】上記インク受容層形成用塗布液を、上記ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、バーコーターを用いて塗布速度20m/分で塗布し、120℃で30秒間乾燥した。層厚は5μmであった。このようにして、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にインク受容層が形成されたインクジェット用記録シートを作成した。

【0031】【実施例2】実施例1において、上記エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の代わりにエチレンオキサイド含有率94重量%及び重量平均分子量12万のエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体を使用した以外は実施例1と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【0032】【比較例1】実施例1において、上記エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の代わりにエチレンオキサイド含有率35重量%及び重量平均分子量15万のエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体を使用した以外は実施例1と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【0033】【比較例2】実施例1において、上記エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の代わりにエチレンオキサイド含有率99重量%及び重量平均分子量12万のエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体を使用した以外は実施例1と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【0034】【実施例3】実施例1において、上記エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の代わりにエチレンオキサイド含有率90重量%及び重量平均分子量30万のエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体を使用し、そして上記アクリルアミドの代わりに軟化点76℃のアクリル樹脂(ジュリマーAT613、日本純薬(株)製)を使用した以外は実施例1と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【0035】【実施例4】実施例3において、上記アクリル樹脂の代わりに軟化点115℃のアクリル樹脂(ジュリマーAT610、日本純薬(株)製)を使用した以外は実施例3と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【0036】【実施例5】実施例3において、上記アクリル樹脂の代わりに軟化点145℃のポリビニルフェノール(マルカリンカーM-S-1、丸善石油化学(株)製)を使用し、また純水の代わりにメタノールを使用した\*

\* 以外は実施例3と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

10 【0037】【比較例3】実施例3において、上記アクリル樹脂の代わりに軟化点44℃のアクリル樹脂(ジュリマーET410、日本純薬(株)製)を使用した以外は実施例3と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【0038】【比較例4】実施例3において、上記アクリル樹脂の代わりに軟化点60℃のアクリルエマルジョン(AE125、日本合成ゴム(株))を使用した以外は実施例3と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

20 【0039】【比較例5】実施例1において、上記エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の代わりにエチレンオキサイド含有率94重量%及び重量平均分子量5万のエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体を使用し、そして上記アクリルアミドを使用しなかった以外は実施例1と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

30 【0040】【比較例6】比較例5において、上記エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の代わりにエチレンオキサイド含有率94重量%及び重量平均分子量12万のエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体を使用した以外は比較例5と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【0041】【比較例7】比較例5において、上記エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の代わりにエチレンオキサイド含有率94重量%及び重量平均分子量18万のエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体を使用した以外は比較例5と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

40 【0042】【比較例8】比較例5において、上記エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の代わりにエチレンオキサイド含有率90重量%及び重量平均分子量30万のエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体を使用した以外は比較例5と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

上記各例で使用したエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体と添加したポリマーを表1に示す。

【0043】

【表1】

	EO/PO共重合体		添加ポリマー	
	EO含有率 (重量%)	重量平均 分子量	種類	軟化点 (℃)
実施例1	43	16万	ポリアクリルアミド	175
実施例2	94	12万	ポリアクリルアミド	175
比較例1	35	15万	ポリアクリルアミド	175
比較例2	99	12万	ポリアクリルアミド	175
実施例3	90	30万	アクリル樹脂(AT613)	76
実施例4	90	30万	アクリル樹脂(AT610)	115
実施例5	90	30万	ポリビニルフェノール	145
比較例3	90	30万	アクリル樹脂(ET410)	44
比較例4	90	30万	アクリルエマルジョン	60
比較例5	94	5万	---	---
比較例6	94	12万	---	---
比較例7	94	18万	---	---
比較例8	90	30万	---	---

【0044】このようにして得られたインクジェット用記録シートを、シャープ（株）製のインクジェットプリンター（IO-735X）を用いて下記の方法によりその特性を評価した。

【0045】1）インク定着時間

上記プリンターで印刷した印刷部分に普通紙を圧着し、次いで剥離し、インクあるいはインクで膨潤した受容層が普通紙に転写するかどうかを観察し、転写しなくなるまでの時間を測定した。

【0046】2）混色しみ

イエロー、マゼンタ又はシアンのベタ画像上に、上記プリンターを用いて幅1mmの黒線を重ね打ちし、その1mmよりしみ出た黒インクの幅を測定し、その最大値を混色ニジミとした。

【0047】3）ピーディング

上記プリンターを用いてベタ画像を印刷し、インクが凝\*

\*集して発生するまだら模様の程度を観察し、下記のように評価した。

CC：ポパール（PVA224、クラレ（株）製）のインク受容層上に発生する数mmピッチのまだら模様

BB：EO/PO共重合体（パオゲンEP-15、第一工業製薬（株）製、比較例11のEO/PO共重合体と同等品）のインク受容層上に発生する0.5～3mmピッチのまだら模様

AA：目視でほとんど分からない程度のまだら模様

【0048】4）ヘイズ（%）

ヘイズメーター（HGP-2DP、スガ試験機（株）製）を用いて、印刷前の記録シートについて測定した。

【0049】上記測定結果を下記の表2に示す。

【0050】

【表2】

表2

	評価項目			
	インク定着時間 (分)	混色しみ (mm)	ピーディング	ヘイズ度 (%)
実施例1	7.3	0.8	BB	1.2
実施例2	3.6	0.4	BB	1.4
比較例1	15.0	1.2	CC	1.5
比較例2	3.5	150.8	BB	1.3

実施例 3	3. 0	0. 4	BB	1. 3
実施例 4	2. 5	0. 4	AA	1. 2
実施例 5	2. 0	0. 4	AA	1. 2
比較例 3	4. 5	0. 7	BB	9. 6
比較例 4	4. 2	0. 6	BB	6. 6
比較例 5	12. 0	0. 9	BB	8. 8
比較例 6	3. 9	0. 4	BB	8. 6
比較例 7	3. 3	0. 4	BB	8. 7
比較例 8	2. 2	0. 4	AA	8. 5

【0051】上記結果から明らかなように、実施例 1～5 で得られた本発明のインクジェット用記録シートは、インク定着時間、混色滲み、ビーディングそしてヘイズ度のいずれにおいても優れており、本発明のインクジェット用記録シートは光透過性に優れ、インクの滲みに伴うビーディング、混色滲みのない優れた特性を有するものである。一方、99%EOのEO/PO共重合体（従来のPEOに近い）を用いた比較例 2 のインクジェット用記録シートは、混色滲みが大きい。また、EOが40%未満のEO/PO共重合体を用いた比較例 1 のインクジェット用記録シートは、インク定着時間、混色滲み、ビーディングに劣っている。また、併用するポリマーの軟化温度の低い場合（比較例 3 及び 4）、及びEO/PO共重合体のみの使用（比較例 5～8）では、ヘイズ度が高い。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明のインクジェット用記録シートは、特定の共重合比率のエチレンオキサイド・アルキレ\*

\*ンオキサイド共重合体を使用することにより、インクの滲みに起因する諸性能が向上されており、そして特定の軟化点を有するポリマーを併用することにより光透過性についても満足な特性を有するものである。従って、本発明のインクジェット用記録シートは光透過性に優れ、そしてインクの滲みに伴うビーディング、混色滲みが無く、更に経時ニジミの発生もないインク受容層を有するインクジェット用記録シートであるということが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のインクジェット用記録シートの基本構成の一例を示す断面図である。

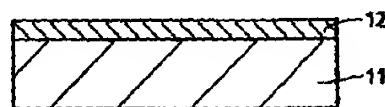
【図 2】本発明のインクジェット用記録シートの基本構成の別の一例を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

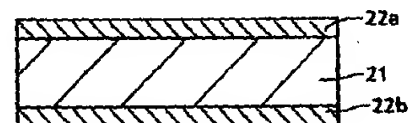
11、21 透明支持体

12、22a、22b インク受容層

【図 1】



【図 2】



#### 【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 8 月 31 日

#### 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【請求項 1】透明支持体の少なくとも一方の表面に、インク受容層が設けられたインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層が、エチレンオキサイドの繰

り返し単位を一分子中に 40～98 重量%有するエチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体（但し、アルキレンオキサイドの炭素原子数は 3～8 である）とガラス転移温度が 70℃以上のポリマーとの混合物からなることを特徴とするインクジェット用記録シート。

#### 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更



## 【補正内容】

【請求項 2】 該ガラス転移温度が 70℃以上のポリマーが、アクリル樹脂、ポリアクリルアミドまたはポリビニルフェノールである請求項 1 に記載のインクジェット用記録シート。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 3

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項 3】 エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体とガラス転移温度が 70℃以上のポリマーとの混合割合が、重量比で 50:50~95:5 の範囲にある請求項 1 に記載のインクジェット用記録シート。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記公報に示される水溶性高分子を主成分とするインク受容層を有する記録シートは、光透過性に優れ、水性インクの受容性が高いとの優位性を有するが、特にビーディングや混色滲みが発生し易いとの問題がある。本発明者の検討によると、ポリエチレンオキサイドを上記ポリマーと併用することにより、上述したように、乾燥定着時間は短縮される（ビーディングが改善される）が、混色滲みや経時的に滲みが充分でないことが判明した。さらに、検討を重ねたところ、ポリエチレンオキサイドの代わりに、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの共重合体を使用することにより、上記混色滲み等についても解決できることを発見し、また、その際併用するポリマーとして、この共重合体と相溶性に優れたガラス転移温度が 70℃以上のものが特に有効であるとの知見も得て本発明に到達したものである。

## 【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、透明支持体の少なくとも一方の表面に、インク受容層が設けられたインクジェット用記録シート、該インク受容層が、エチレンオキサイドの繰り返し単位を一分子中に 40~98 重量%有するエチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体（但し、アルキレンオキサイドの炭素原子数は 3~8 である）とガラス転移温度が 70℃以上のポリマーとの混合物からなることを特徴とするインクジェッ

ト用記録シートにより達成することができる。

## 【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0011】上記本発明のインクジェット用記録シートの好ましい態様は下記の通りである。

(1) ガラス転移温度が 70℃以上のポリマーが、アクリル樹脂、ポリアクリルアミドまたはポリビニルフェノールである上記のインクジェット用記録シート。

## 【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】(2) エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体とガラス転移温度が 70℃以上のポリマーとの混合比率が、重量比で 50:50~95:5 の範囲（好ましくは 65:35~90:10）にある上記のインクジェット用記録シート。

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0020】上記透明支持体上には、本発明のインク受容層が設けられる。インク受容層は、エチレンオキサイドの繰り返し単位を一分子中に 40~98 重量%の範囲で有するエチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体（エチレンオキサイドの繰り返し単位及びエチレンオキサイド以外のアルキレンオキサイドの繰り返し単位からなる）とガラス転移温度が 70℃以上のポリマーとの混合物からなる層である。上記エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体中のエチレンオキサイドの繰り返し単位の含有率が、40 重量%未満の場合は得られる受容層の親水性が大きく低下して水溶性のインクジェット用インクの吸収性も低下する。また、98 重量%を超えた場合はポリエチレンオキサイド（ホモポリマー）の性質とほぼ同じになり、混色滲み及び経時滲みの発生が大きくなる。

## 【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0022】インク受容層を上記エチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体のみで形成した場合、球晶が発生するとの問題がある。この球晶は、インクジェットにより印刷された部分に特に発生し易いため、投影

の際、光を散乱させて印刷の色を暗く、あるいはくすませるとの悪影響をもたらす。この球晶の発生を防止するため、本発明では、上記エチレンオキサイド・アルケンオキサイド共重合体と良好な相溶性を有し、ガラス転移温度がこの共重合体のガラス転移温度より高い70℃以上のポリマーを併用している。上記ガラス転移温度は、示差熱法により測定したものである。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】上記ガラス転移温度が70℃以上のポリマーとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の単独重合体又は共重合体であるアクリル樹脂、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、アクリルアミド・アクリロニトリル・酢酸ビニル共重合体、ポリビニルフェノール、フェノキシ酢酸ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びアルキル酸ナトリウムを挙げることができる。上記アクリル樹脂は、水溶性、エマルジョンタイプ、あるいは水分散性のものが好ましい。水分散性アクリル樹脂は、極性基（例、第四級アンモニウム塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、リン酸基、

リン酸塩基）を分子中に、0.1～10重量%の範囲で有することが好ましく、さらに1～5重量%の範囲で有することが好ましい。これらの中で、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド及びポリビニルフェノールが好ましく、特に水分散性アクリル樹脂及びポリビニルフェノールが好ましい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】上記インク受容層の形成は、例えば、上記エチレンオキサイド・アルケンオキサイド共重合体とガラス転移温度が70℃以上のポリマーとの混合物を水（必要に応じて有機溶剤を用いて）に分散又は溶解させ、得られた塗布液を上記透明支持体上に塗布、加熱乾燥することにより実施することができる。塗布は、例えばロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法及びスプレーコーティング法等の公知の塗布方法で行なうことができる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

〔インク受容層形成用塗布液〕

エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体 4重量部

（エチレンオキサイド含有率：43重量%、

重量平均分子量：16万）

ポリアクリルアミド 1重量部

（ST-13、ガラス転移温度：175℃

ミズサワセラミックケミカル（株）製）

純水 95重量部

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】〔実施例3〕実施例1において、上記エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の代わりにエチレンオキサイド含有率90重量%及び重量平均分子量30万のエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体を使用し、そして上記アクリルアミドの代わりにガラス転移温度76℃のアクリル樹脂（ジュリマーAT613、日本純薬（株）製）を使用した以外は実施例1と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】〔実施例4〕実施例3において、上記アクリル樹脂の代わりにガラス転移温度115℃のアクリル樹脂（ジュリマーAT610、日本純薬（株）製）を使用した以外は実施例3と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】〔実施例5〕実施例3において、上記アクリル樹脂の代わりにガラス転移温度145℃のポリビニルフェノール（マルカリンカーM-S-1、丸善石油化

学（株）製）を使用し、また純水の代わりにメタノール使用した以外は実施例3と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】〔比較例3〕実施例3において、上記アクリル樹脂の代わりにガラス転移温度44℃のアクリル樹脂（ジュリマーET410、日本純薬（株）製）を使用した以外は実施例3と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】〔比較例4〕実施例3において、上記アクリル樹脂の代わりにガラス転移温度60℃のアクリルエマルジョン（AE125、日本合成ゴム（株））を使用した以外は実施例3と同様にしてインクジェット用記録シートを作成した。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】

【表1】

表1

	<u>EO/PO共重合体</u>		<u>添加ポリマー</u>	
	EO含有率 (重量%)	重量平均 分子量	種類	<u>ガラス転移温度</u> (℃)
実施例1	43	16万	ポリアクリルアミド	175
実施例2	94	12万	ポリアクリルアミド	175
比較例1	35	15万	ポリアクリルアミド	175
比較例2	99	12万	ポリアクリルアミド	175
実施例3	90	30万	アクリル樹脂(AT613)	76
実施例4	90	30万	アクリル樹脂(AT610)	115
実施例5	90	30万	ポリビニルフェノール	145
比較例3	90	30万	アクリル樹脂(ET410)	44
比較例4	90	30万	アクリルエマルジョン	60
比較例5	94	5万	--	--
比較例6	94	12万	--	--
比較例7	94	18万	--	--
比較例8	90	30万	--	--

## 【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】上記結果から明らかなように、実施例1～5で得られた本発明のインクジェット用記録シートは、インク定着時間、混色滲み、ピーディングそしてヘイズ度のいずれにおいても優れており、本発明のインクジェット用記録シートは光透過性に優れ、インクの滲みに伴うピーディング、混色滲みのない優れた特性を有するものである。一方、99%EOのEO/PO共重合体（従来のPEOに近い）を用いた比較例2のインクジェット

用記録シートは、混色滲みが大きい。また、EOが40%未満のEO/PO共重合体を用いた比較例1のインクジェット用記録シートは、インク定着時間、混色滲み、ピーディングに劣っている。また、併用するポリマーのガラス転移温度の低い場合（比較例3及び4）、及びEO/PO共重合体のみの使用（比較例5～8）では、ヘイズ度が高い。

## 【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】

【発明の効果】本発明のインクジェット用記録シートは、特定の共重合比率のエチレンオキサイド・アルキレンオキサイド共重合体を使用することにより、インクの滲みに起因する諸性能が向上されており、そして特定のガラス転移温度を有するポリマーを併用することにより光透過性についても満足な特性を有するものである。従

って、本発明のインクジェット用記録シートは光透過性に優れ、そしてインクの滲みに伴うブーディング、混色滲みが無く、更に経時ニジミの発生もないインク受容層を有するインクジェット用記録シートであるといふことができる。